

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261744

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl. C08L 63/00
C08G 59/20
C08J 5/24
// (C08L 63/00
C08L101:00)

(21)Application number : 2002-374816

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.2002

(72)Inventor : GOTO KAZUYA
SUZUMURA YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 2002000162 Priority date : 04.01.2002 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND AUTOHESIVE PREPREG

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an autohesive prepreg exhibiting high adhesivity in the integral molding with a core material, free from clouding by moisture absorption, having excellent appearance and imparting a molded article with excellent mechanical properties and provide an epoxy resin composition for producing the prepreg.

SOLUTION: The epoxy resin composition contains (a) an epoxy resin component containing an epoxy resin having an oxazolidone ring structure, (b) a curing agent and (c) a thermoplastic resin soluble in the epoxy resin component and gives a cured product having a parallel light transmittance of $\geq 30\%$. The autohesive prepreg is produced by impregnating the epoxy resin composition in a reinforcing material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-261744
(P2003-261744A)

(43)公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 F 0 7 2
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C 4 J 0 3 6
// (C 0 8 L 63/00 101: 00)		C 0 8 L 101: 00	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願2002-374816(P2002-374816)

(22)出願日 平成14年12月25日(2002.12.25)

(31)優先権主張番号 特願2002-162(P2002-162)

(32)優先日 平成14年1月4日(2002.1.4)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 後藤 和也

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 鈴木 靖

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、及び自己接着性プリプレグ

(57)【要約】

【課題】 コア材と一体成形したときに良好な接着性を示し、吸湿による白濁がなく、外観に優れるとともに、成形物に優れた機械的物性を付与するための自己接着性プリプレグ、及びこれを調製するためのエポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (a) オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分と、(b) 硬化剤と、(c) 前記エポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂とを含有し、硬化物の平行光線透過率が30%以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物；かかるエポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなる自己接着性プリプレグ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分と、(b) 硬化剤と、(c) 前記エポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂とを含有し、硬化物の平行光線透過率が30%以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記(a) エポキシ樹脂成分100質量部に対して、前記(c) 熱可塑性樹脂を20質量部以上含むことを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 前記(a) エポキシ樹脂成分は、さらにビスフェノールS型エポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記(b) 硬化剤がジシアンジアミドを含み、該ジシアンジアミド含有量が前記(a) エポキシ樹脂成分100質量部当たり3質量部以下であることを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなる自己接着性プリプレグ。

【請求項6】 前記補強材が繊維物である請求項5記載の自己接着性プリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物に関し、特に、繊維強化複合材料に好適なエポキシ樹脂組成物、これを補強材に含浸させた自己接着性プリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】補強用繊維にマトリックス樹脂を含有してなる繊維強化複合材料は、力学特性、耐蝕性などが優れていることから、航空・宇宙、スポーツ、土木・建築などの一般産業分野で広く用いられており、また、かかる繊維強化複合材料の中間素材、複合材料として、様々な樹脂、特に、種々の未硬化エポキシ樹脂組成物と様々な性質を有する補強繊維の組合せによるプリプレグ等が提案されている。補強繊維としては、強度、弾性率、取り扱い性、等の面からガラス繊維、アラミド繊維やポリエチレン繊維、PBO繊維など有機繊維、あるいは炭素繊維などが適用対象に応じて好適に選択使用されている。

【0003】繊維強化複合材料の成形方法としては、代表的には中間素材として未硬化の熱硬化性マトリックス樹脂を補強用繊維素材に含浸させたいわゆるプリプレグを使用する方法がある。そのようなプリプレグに要求される性能としては、硬化成形後の物性に優れることはもちろんであるが、その他、取り扱い性に優れることが重要である。取り扱い性とは、適度なタック性とドレープ性、型やプリプレグ同士の密着性と、逆に誤って積層してしまったときのリプレース性などである。また、成形後の外観、見栄えが優れていることも重要である。特に

クロスプリプレグの場合には、そのような優れた外観に対する要求が高く、例えば、クロス目がはっきりと見えることやピンホールがないことなどが要求される。

【0004】また、プリプレグ成形板を表面材として、芯材となるハニカムや発泡体等のコア両面に貼り付けた、いわゆるサンドイッチパネルは、軽量で強度の優れた構造材として航空機の二次構造材から一次構造材、自動車のボディー等にまで使用範囲が拡大している。

【0005】一般に、繊維強化樹脂複合材料を使用するサンドイッチパネルの製造においては、表面材となる複合材料を予め成形したのち、該表面材をフィルム状接着剤等を用いてハニカム芯材に接着する方法と、ハニカム芯材に表面材となるプリプレグを積層して、該プリプレグの硬化とハニカム芯材への接着とを同時に行う方法、いわゆるコキュア成形法とがある。後者のコキュア成形法は、一工程でハニカムサンドイッチパネルが成形できる為、工程数が少なく、製造コストを低減できるという利点がある。通常、コキュア成形法はコア材にシート状の接着剤を積層し、更にプリプレグを積層して同時に硬化させる方法が有利に採用されるが、最近では、プリプレグに接着剤の性能を付与し、接着剤を使用せずに一体成形する方法も行われている。このようなプリプレグは、一体成形時でのコア材との接着性も要求されるので、一般のプリプレグとは区別して、自己接着性のプリプレグと呼ばれることがある(以下、本発明においては、「自己接着性プリプレグ」を、「接着剤の性能を有するプリプレグ」の意味に用いる。)

【0006】すなわち、自己接着性プリプレグは、硬化後の機械的物性に優れるばかりでなく、ハニカムや発泡体などのコア材との一体成形での良好な接着性が要求される。また、自動車のデフューザーやボンネット、ウイングなどの外側のパーツに使用される場合には、特に外観のよさが要求される。このような自己接着性プリプレグの先行技術としては、例えば、特許文献1に代表されるように、一体成形で良好な接着性を得るために、通常、未硬化の熱硬化性樹脂にゴム成分を添加する技法が用いられる。ゴム成分は、硬化成形後に微粒子状物としてマトリックス樹脂内に存在し、マトリックス樹脂の微破壊部における応力集中を防ぎ、その結果、非常に強力な接着性を付与することできる。この技法は、一般の接着剤にも使用されているものである。

【0007】

【特許文献1】特開2000-31838号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許文献1に記載の技術のような分離相が存在すると透明性が失われ、外観が悪くなってしまう。特に、炭素繊維繊維物を補強材として使用する場合、炭素繊維の織り目がはっきりと見えることが、外観として要求されることが多いが、これまでの自己接着性プリプレグではどうしても織

り目に溜まった樹脂が不透明になるため、見栄えのよくないものとなっていた。またゴム成分を添加した場合、マトリックス樹脂硬化物の弾性率が低下してしまう為、圧縮強度等のコンポ物性が低下してしまい、サンドイッチパネルのスキン材として用いた場合に、サンドイッチパネルの曲げ強度、等の機械強度が低下してしまうという悪影響が避けられなかった。自己接着性プリプレグとしては、すでに様々な種類のものが市販されているが、上記のような諸要求、すなわち、成形硬化後の優れた機械的物性、一体成形での良好な接着性及び外観にも優れるという諸性能を同時に満足し得るプリプレグはまだ存在しない。

【0009】従って、本発明の課題は、コア材と一体成形したときに良好な接着性を示し、かつ外観に優れるとともに、成形物に優れた機械的物性を付与するための自己接着性プリプレグ、これを調製するためのエポキシ樹脂組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、本発明を完成した。すなわち、本発明は、(a) オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分と、(b) 硬化剤と、(c) 前記エポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂とを含有し、硬化物の平行光線透過率が30%以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記(a) エポキシ樹脂成分100質量部に対して、前記(c) 熱可塑性樹脂を20質量部以上含むことが、コア材との接着性向上の点で好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記

(a) エポキシ樹脂成分が、さらにビスフェノールS型エポキシ樹脂を含むことが、耐熱性を向上させる点で好ましい。また本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記

(b) 硬化剤がジシアンジアミドを含み、該ジシアンジアミド含有量が前記(a) エポキシ樹脂100質量部当たり3質量部以下であることが、外観向上の点で好ましい。本発明はまた、かかるエポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなる自己接着性プリプレグを提供するものである。本発明の自己接着性プリプレグは、前記補強材が織物である場合、外観が更に際立つ為好ましい。

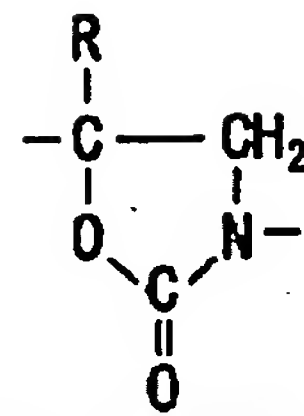
【0011】本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて調製した自己接着性プリプレグは、コア材と一体成形することにより、成形硬化後の機械的物性、接着性、外観のいずれにも優れた成形物を製造できるという、従来の自己接着性樹脂組成物にはない優れた特性を有する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のエポキシ樹脂組成物に使用される成分(a)のエポキシ樹脂成分は、下記(化1)式に示すオキサゾリドン環構造を有する

【0013】

【化1】



【0014】(式中Rは、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示す。)エポキシ樹脂を含むものである。オキサゾリドン環構造は、例えばエポキシ環とイソシアネートとの反応により得ることができる。市販されているものとしては旭化成エポキシ社製AER4151、AER4152、等を例示することができる。

【0015】成分(a)には、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が含まれてもよく、このようなものとしては特に制限はなく、一般のエポキシ樹脂がすべて使用できる。例えば、ビスフェノールA型、F型、S型などのビスフェノールタイプのエポキシ樹脂、あるいは脂環式又は脂肪族のエポキシ樹脂、フェノールノボラックやクレゾールノボラックなどのノボラックタイプのエポキシ樹脂、アミノグリシジルタイプのエポキシ樹脂、アミノフェノールタイプのエポキシ樹脂、ナフタレン骨格構造や特殊骨格構造を含むエポキシ樹脂などが挙げられる。また難燃性を付与する為にハロゲン、等を付加したエポキシ樹脂も用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂と共に、一種又は二種以上を組合わせて使用することができるが、特に、(a)成分として、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂と、ビスフェノールS型エポキシ樹脂を組み合わせることにより、耐熱性を向上させることができる。ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、大日本インキ化学工業社製のEXA1514等を例示することができる。

【0016】全エポキシ樹脂、すなわち(a)エポキシ樹脂成分に対するオキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂の割合については特に制限はないが、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂が少ないと接着性が低下してしまう。そのため、(オキサゾリドン環のモル数) / (エポキシ基のモル数) × 100 (%) で3%以上、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましい。また(オキサゾリドン環のモル数) / (エポキシ基のモル数) × 100 (%) は50%あれば十分である。

【0017】本発明において、エポキシ樹脂組成物の成分(b)の硬化剤は、通常のエポキシ樹脂用の硬化剤として使用できるものであればいかなるものでも使用可能であって、なんら制限されない。そのような硬化剤としては、例えば、アミン系、アミド系、酸無水物系、イミダゾール系、フェノール系、グアニジン系、ルイス酸系及びウレア系等の硬化剤を例示することができる。なか

でも、ジシアンジアミドは、硬化性、硬化後の物性に優

れるため、プリプレグ用のエポキシ樹脂組成物の硬化剤として好適に用いられる。本発明のエポキシ樹脂組成物の (b) 硬化剤としてジシアンジアミドを用いる場合には、エポキシ樹脂組成物に含有される (a) エポキシ樹脂成分 100 質量部当たり、ジシアンジアミドの含有量は 3 質量部以下、特に 0.5 ~ 2.5 質量部が好ましい。さらに、ジシアンジアミドとウレア系触媒を組み合わせることが特に好ましい。ジシアンジアミドは、エポキシ樹脂への溶解性が良くないので、(a) エポキシ樹脂成分に溶解させるには、樹脂を 160℃ 以上の温度に加熱することが必要であるが、ウレア系触媒を共存させると溶解温度を下げるができる。

【0018】しかし、ジシアンジアミドの量が多い場合には、成形条件によっては若干の溶け残りが発生し、成形物中に微量であるが残存する。残存するジシアンジアミドは、水分により白濁する可能性があり、成形物の外観を損ねるので好ましくない。ジシアンジアミドの添加量が、(a) エポキシ樹脂成分 100 質量部当たり、3 質量部以下の場合には成形条件にかかわらず、溶け残りがなく完全に溶解し、成形物の外観が良好となるので好ましい。

【0019】また、ジシアンジアミドは極性が強く、添加量が多いと、溶解している (c) 成分である熱可塑性樹脂が硬化時に相分離し、析出して硬化物が不透明となってしまうことがあるので好ましくない。その点でもジシアンジアミドの添加量は 3 質量部以下が好ましい。

【0020】本発明において、成分 (c) のエポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂としては特に制限はないが、硬化成形中に相分離してしまうものは好ましくない。その点でフェノキシ樹脂はエポキシ樹脂との相溶性が高く、硬化成形中に相分離しにくいので好ましい。フェノキシ樹脂としては、例えば、エスポキシ SP-50 (新日鐵化学製)、エピコート OL-53-B-40、エピコート OL-55-B40 (油化シェルエポキシ製)、DER 684 EK40 (ダウケミカル製)、フェノトート YP50 (東都化成製)、PKHH、PKHJ 及び PKHM-30 (UCC 製) 等が例示される。これらのフェノキシ樹脂も単独で用いてもよいし、二種以上を組合わせて用いることもできる。

【0021】本発明において、成分 (c) のエポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂の含有量は、成分

(a) のエポキシ樹脂成分 100 質量部当たり 20 質量部以上である場合、自己接着性が良好となるので好ましい。20 質量部未満ではコア材との接着性が十分でなく好ましくない。25 質量部以上であれば、コア材との接着性が更に向上するので更に望ましい。また、100 質量部を超えるとプリプレグ製造工程における通過性が悪化しやすくなる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化後の硬化物の平行光線透過率が 30% 以上でなければならない。平行光線透過率が 30% 未満の場合には透明性

が悪くなり、プリプレグを硬化成形した時の外観が悪くなるので好ましくない。平行光線透過率が 50% 以上の場合には、更に透明性が向上するので更に好ましい。平行光線透過率は 2mm 厚さの樹脂硬化物を成形し、JIS K 7105 の測定法 A に従って測定する。

【0022】本発明のエポキシ樹脂組成物には、その性能を損なわない範囲で上記成分以外の成分、例えば韧性付与剤、フィラー、着色剤、等を配合することができる。韧性付与剤としては、反応性エラストマー、ハイカー CTBN 変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ニトリルゴム添加エポキシ樹脂、架橋アクリルゴム微粒子添加エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、熱可塑性エラストマー添加エポキシ樹脂等が挙げられる。また、フィラーとしては無機微粒子、例えば、マイカ、アルミナ、タルク、微粉状シリカ、ウォラストナイト、セピオライト、塩基性硫酸マグネシウム、亜鉛末、アルミニウム粉、有機微粒子、例えば、アクリル微粒子、エポキシ樹脂微粒子、ポリウレタン微粒子等を使用することができる。着色剤としては有機顔料ではアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料等、無機顔料では二酸化チタン、黄鉛、コバルトバイオレット、ベンガラ等が挙げられる。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物の調製方法は、特に制約はないが、まず成分 (c) のエポキシ樹脂成分に溶解可能な熱可塑性樹脂を、成分 (a) のエポキシ樹脂成分の一部、または全部に完全に溶解し、その後、成分 (b) の硬化剤を加える方法が実用的である。

【0024】本発明の自己接着性プリプレグは、本発明のエポキシ樹脂組成物を補強材に含浸してなるものである。補強材としては特に制限はなく、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、PBO 繊維、炭化珪素繊維、表面処理した有機繊維、金属繊維等の各種繊維類が使用可能である。また、形態としても特に制限はなく、一方向材、平織りや朱子織などの織物、マット材などが例示できるが、補強材として織物を用いた場合は外観のきれいさがいっそう際立つので好ましい。

【0025】本発明の自己接着性プリプレグの用途としては、コア材の両面に一体成形してなるサンドイッチパネルのスキン材が好適である。特にコア材としてハニカムを使用するハニカムサンドイッチパネルのスキン材が好ましい。この場合のハニカムとしては、特に制限はなく、アルミハニカムやノーメックスハニカム、カーボンハニカムや紙製ハニカムなどが例示できる。

【0026】本発明の自己接着性プリプレグをスキン材とするサンドイッチパネルの用途には、特に制限はないが、外観にも非常に優れるため自動車のデフューザーやウイング、ボンネット、ドア、天井あるいはボディーなどに好適に使用される。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細

に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物に使用した各成分は、下記の略字で示す通りである。

【0028】＜オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂＞

AER4152：旭化成エポキシ社製、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂「AER4152」

＜その他のエポキシ樹脂＞

Ep828：ジャパンエポキシレジン社製、液状をなすビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」

N-770：大日本インキ化学工業社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂「エピクロンN-770」

N-673：大日本インキ化学工業社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エピクロンN-673」

EXA 1514：大日本インキ化学工業社製、ビスフェノールS型エポキシ樹脂エピクロンEXA-1514

【0029】＜硬化剤＞

Dicy：ジャパンエポキシレジン社製、ジシアンジアミド「Dicy7」

DCMU：保土ヶ谷化学社製、ジクロロフェニルジメチルウレア「DCMU9」

DDS：和歌山精化社製、ジアミノジフェニルスルホン「セイカキュアS」

活性水素当量：62

HX3722：旭チバ社製、「ノバキュア HX3722」

＜エポキシ樹脂に溶解可能な熱可塑性樹脂＞

YP-50：東都化成社製、フェノキシ樹脂「YP-50」

ビニレックE：チッソ社製、ポリビニルホルマール「ビニレックE」＜その他＞

TSR601：大日本インキ化学工業社製、CTBN変性エポキシ樹脂「エピクロンTSR601」

【0030】実施例1

表1に示す組成で、エポキシ樹脂組成物を調製した。調製方法は、成分(c)を150℃で、3時間かけて、成分(a)のうちのEp828に溶解し、溶解を確認後、成分(a)の残りを添加し、均一に混合した。その後、温度を50℃に下げ、成分(b)を添加し、均一に混合した。得られたエポキシ樹脂組成物をキャストして130℃で1時間にて2mm厚みの板を成形し、JIS K 7105の測定法Aにより平行光線透過率を測定した。

硬化物のガラス転移温度(T_g)を次の方法により測定した。厚み2mm、幅12mm、長さ60mmに切り出したサンプルを用い、レオメトリックス社製RDA-700または同等の性能を有する粘弾性測定装置を用いて測定した。昇温条件は、室温付近から5℃/ステップで段階的に昇温し、各温度で温度が安定してからサンプル内部まで温度を均一化させるために1分間保持した。その後サンプルの動的せん断弾性率G'を測定した。得られたG'の対数値を温度に対してプロットすると図1のようなグラフが得られるが、該グラフ上において、硬化物がガラス状態にある場合の傾きの接線1

と、硬化物がガラス状からゴム状へと転移している状態にある場合の傾きの接線12との交点Aの温度をT_gとした。また、得られたエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として、60℃で離型紙に塗工し、三菱レイヨン社製の炭素繊維織物TRK510の表裏面に、樹脂を塗工した面を内側にして離型紙を張り合わせ、80℃で含浸させて自己接着性プリプレグを得た。該自己接着性プリプレグの樹脂含有率は40質量%であった。得られた自己接着性プリプレグをセルサイズ1/8インチ、箔厚さ0.0020インチ、厚み0.2インチのアルミハニカムに積層して一体成形し、ハニカムサンドイッチパネルを製造した。成形条件は真空バグ成形、120℃で1時間硬化とした。

【0031】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(a)	AER4152	30	30	20	20	20	30	20	30
	Ep828	70	70	60	60	60	70	50	50
	N770			20					
	N673				20				
	EXA1514							30	10
(b)	Dicy	2	2	2	2			2	2
	DCMU	4	4	4	4			6	6
	DDS					30			
	HX3722						20		
(c)	YP-50	23	27	27	27	27	27	27	27
平行光線透過率 [%]		72	67	75	77	62	35	60	64
試験結果									
白濁		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
ピンホール数		15	0	1	0	4	7	0	1
外観		○	○	○	○	○	○	○	○
フラットワイズ試験 [MPa]		9.0	9.5	9.3	9.3	8.8	8.0	8.8	8.7
T _g [°C]		111	109	116	116	176	90	126	121

【0032】実施例2～8

表1に示す組成で、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物をキャストして実施例2～4、実施例7～8は、130℃で1時間、実施例5は、180℃で2時間とし、実施例6は、100℃で1時間にて2mm厚みの板を成形し、実施例1と同様な方法で、平行光線透過率、ガラス転移温度(T_g)を測定した。次いで得られたエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として、実施例1と同様にして自己接着性プリプレグを調製した。ただし、実施例6においては、マトリックス樹脂の離型紙への塗工温度を50℃とし、炭素繊維織物への含浸温度を65℃とした。

次いで、得られた自己接着性プリプレグを用い、実施例1と同様にしてハニカムサンドイッチパネルを成形した。ただし、成形条件は、実施例5は、180℃で2時間とし、実施例7は、100℃で1時間とした。

【0033】比較例1

成分(c)を含まない場合である。表2に示す組成で、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、これを用いて自己接着性プリプレグ、サンドイッチパネルを調製した。

【0034】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(a)	AER4152	30		30	20
	Ep828	70	70	70	20
	N770		30		
(b)	Dicy	2	2	2	2
	DCMU	4	4	4	4
(c)	YP-50		27		
	ビニレックE			10	
その他	TSR601				60
平行光線透過率 [%]		75	77	2.5	2.9
試験結果					
白濁		なし	なし	—	—
ピンホール数		88	0	24	5
外観		△	○	x	x
フラットワイズ試験 [MPa]		3.4	6.5	9.4	9.3
T _g [°C]		127	126	125	120

【0035】比較例2

成分(a)としてオキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂を含んでいない場合である。表2に示す組成で、

実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、これを用いて自己接着性プリプレグ、サンドイッチパネルを調製した。

【0036】比較例3

平行光線透過率が30%未満である場合である。成分(c)としてポリビニルホルマールを用いた。ポリビニルホルマールは、エポキシ樹脂に溶解する熱可塑性樹脂であるが硬化成形中に相分離して析出した。表2に示す組成でエポキシ樹脂組成物を調製した。調製方法は、ビニレックEを180℃で成分(a)のうちのEp828に溶解し、溶解を確認後、成分(a)の残りを添加し均一に混合した。その後、温度を50℃に下げ、成分(b)を添加し、均一に混合した。得られたエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として、実施例1と同様にしてプリプレグを調製し、ハニカムサンドイッチパネルを成形した。

【0037】比較例4

成分(c)の代わりにCTBN変性エポキシ樹脂を使った場合である。CTBN変性エポキシ樹脂は靱性向上、接着力向上に効果の高いエポキシ樹脂である。表2に示す組成でエポキシ樹脂組成物を調製した。調製方法はTRS601、および成分(a)を120℃で均一に混合した。その後、温度を50℃に下げ、成分(b)を添加し、均一に混合した。得られたエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として、実施例1と同様にして自己接着性プリプレグ、ハニカムサンドイッチパネルを成形した。

【0038】試験例1

上記各実施例及び比較例で得られたハニカムサンドイッチパネルについて、以下の方法により、白濁の有無及び外観の評価、接着強度の測定を行った。

(白濁の有無) 得られたハニカムサンドイッチパネルを5時間水につけて取り出し、白濁の様子を目視で観察した。

(ピンホールの個数) ハニカムサンドイッチパネルを250mm角(62500mm²)にカットし、ピンホールの個数を数えた。

(外観) 透明で炭素繊維織物の織り目模様がはっきりと見え、外観が良好なものを○、透明でなく炭素繊維織物の織り目模様がはっきりと見えないものも×とした。

(接着強度) ハニカムサンドイッチパネルを50mm角に切り出し、表裏面をアルミブロックに接着してフラットワイズ試験(ASTM C297-94)を実施した。結果を表1及び表2に示す。

【0039】(白濁) 実施例1～8のハニカムサンドイッチパネルは、白濁はまったく見られなかった。比較例1及び2のハニカムサンドイッチパネルは白濁が見られなかったが、比較例3及び4のハニカムサンドイッチパネルは樹脂部が不透明であったため、白濁の評価は行わなかった。

(外観) 実施例1で得られたハニカムサンドイッチパネ

ルは、炭素繊維織物の織り目がはっきりと見え、かつピンホール数は15個で、外観の評価は○であった。比較例1のハニカムサンドイッチパネルは、ピンホール数が88個と多く外観の評価は△であった。実施例2～8及び比較例2で得られたハニカムサンドイッチパネルは、いずれも外観が非常にきれいであった。比較例3のハニカムサンドイッチパネルは、外観は樹脂部が不透明であり炭素繊維織物の織り目がはっきりと見えなかった。比較例4のハニカムサンドイッチパネルは、外観は樹脂部が不透明であり炭素繊維織物の織り目がはっきりと見えなかった。

(接着強度) 実施例1～8のハニカムサンドイッチパネルは、いずれも高い接着強度を示した。比較例1、2のハニカムサンドイッチパネルは、接着強度が低かった。比較例3、4のハニカムサンドイッチパネルは、接着強度が良好であった。

【0040】このように、実施例1～8のハニカムサンドイッチパネルは、白濁がなく、外観、接着強度ともに優れていたが、比較例1～4のハニカムサンドイッチパネルは、いずれかの項目が不良であった。

【0041】実施例9

実施例1で調製したエポキシ樹脂組成物を三菱レイヨン社製炭素繊維織物、パイロフィルTR3110に含浸してプリプレグを調製した。樹脂の含有量は35質量%とした。このプリプレグを12プライ、同方向に積層し、2.4mmのCFRPパネル成形した。成形方法は実施例1と同様に実施した。得られたCFRPパネルの難燃性を国土交通省鉄運81号に定められた評価方法に準拠して実施した。その結果、着火は認められず、高い耐着火性を有していることが確認された。

【0042】比較例5

比較例3で調製したエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例9と同様にしてプリプレグを調製、CFRPパネルを成形して難燃性の評価を実施した。その結果、着火が認められた。

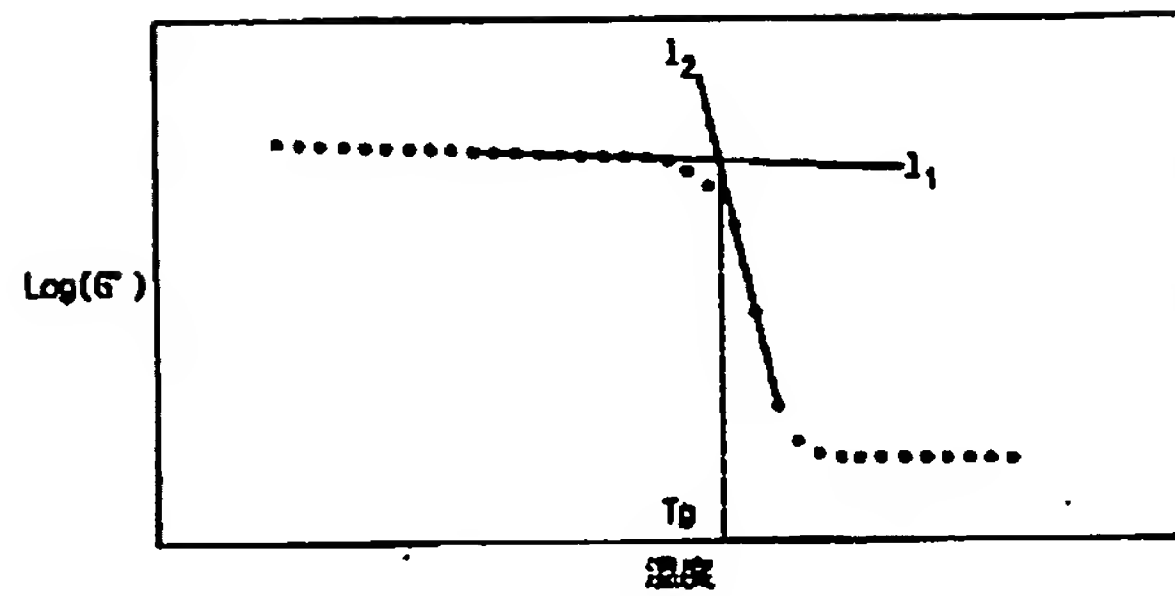
【0043】

【発明の効果】 本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として補強材に含浸して形成される自己接着性プリプレグは、コア材との一体成形において良好な接着性を有し、硬化させて強固なスキン層を形成させたサンドイッチパネルは、吸湿による白濁もなく外観の優れた製品を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で製造したエポキシ樹脂組成物の動的せん断弾性率G'の対数値を温度に対してプロットしたグラフで、該エポキシ樹脂組成物のガラス転移温度(T_g)を示したものである。

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AA08 AB02 AB06
 AB08 AB09 AB10 AB28 AB29
 AD23 AD25 AD26 AD27 AD28
 AD29 AD30 AD31 AE01 AF25 20
 AF26 AF27 AF28 AF30 AG03
 AK14 AL12
 4J002 AA00X CD05W CD13W CD20W
 CH08X EJ006 EL136 EN006
 ER026 ET006 EU116 FD010
 FD090 FD146 GF00
 4J036 AA04 AB13 AC15 AJ18 CB20
 DA01 DB05 DB15 DC01 DC25
 DC31 FB12 JA08 JA11